

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-074901

(43)Date of publication of application : 14.03.1990

(51)Int.Cl.

G02B 1/10
C08J 7/00
// C03C 17/30
C08J 7/04
C09D183/02

(21)Application number : 63-227317

(71)Applicant : FUKUI PREF GOV

(22)Date of filing : 10.09.1988

(72)Inventor : NISHIKAWA AKIFUMI

(54) METHOD OF IMPARTING ANTIREFLECTION FUNCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To impart an antireflection function to the surface of stocks by subjecting a transparent plastic stock and glass stock which consist essentially of the silicon chain compd. of polyorganosiloxane and are treated by a hard coating material to a low-temp. plasma treatment.

CONSTITUTION: The transparent plastic stock and glass stock which consist essentially of the silicon chain compd. of the polyorganosiloxane and are hard coated are irradiated with low-temp. plasma. The plasma treatment is determined by the components, pressure and flow rate of the gas and further the output and treatment time. The gaseous plasma include nitrogen, oxygen, hydrogen, argon, ozone, freon, etc., and polymerizable gaseous plasma which are usable alone or in combination. The gaseous oxygen is more particularly effective for its possibility of forming the antireflection film of porous layers consisting of SiO and SiO₂. The antireflection function is imparted to the surface region of the transparent plastic and glass stock by forming the porous layers of the metallic compd. SiO and SiO₂ which are known as antireflection films.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平2-74901

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)3月14日

G 02 B 1/10
 C 08 J 7/00
 // C 03 C 17/30
 C 08 J 7/04
 C 09 D 183/02

3 0 6 A 8106-2H
 Z 8720-4F
 M 8017-4G
 6609-4J

審査請求 有 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 反射防止機能付与法

⑮ 特 願 昭63-227317

⑯ 出 願 昭63(1988)9月10日

⑰ 発 明 者 西 川 昭 文 福井県勝山市本町4-4-5
 ⑱ 出 願 人 福 井 県 福井県福井市大手3丁目17番1号

明 細 書

1. 発明の名称

反射防止機能付与法

2. 特許請求の範囲

ポリオルガノシロキサンケイ素鎖系化合物を主成分としたハードコーティング材によって処理された、透明なプラスチック素材およびガラス素材を低温プラズマ処理し、素材表面に反射防止機能を付与することを特徴とした反射防止機能付与法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は透明なプラスチックおよびガラス表面の反射率低減方法に関するものである。更に詳しくは、ハードコートされた、透明なプラスチックおよびガラスを無機物、特に金属類を蒸着することなく、低温プラズマ処理することのみによって素材表面に反射防止機能を付与する方法に関するものである。

従来技術

光学機器に使われるレンズおよび窓などは必ずフレネル反射あるいはゴースト現象(化学と工業 第34巻171(1981, No8)参照)が起きるので、反射防止膜加工を施して使用されている。また、この反射防止膜は吸収が少ないので反射防止効果とともに増進効果をもっている。レンズ表面の反射率低減および増進効果を行う方法として真空蒸着法あるいはスパッタリング法などがあり、それらの方法で無機化合物、特に金属類を蒸着するのが一般的である。

現在使用されている蒸着材料としては MgF_2 が主で、ほかには SiO_2 、 Al_2O_3 などが用いられている。

一方、低屈折率の含フッ素ポリマーをレンズ表面にコートすることにより臨界入射角を大きくし、反射率を低下する方法がある。パーフルオロブテン-2をプラズマ重合法によりレンズ表面にコートさせ、反射防止機能を付与している。(Applied Optics, Vol.15, 132, 1976, No1)

プラズマ重合による方法では多少の文献が見られるが、本発明のプラズマ処理による方法は皆無で、全く新規な方法である。

発明が解決しようとする問題点

これらの金属蒸着法においては、ガラスレンズでは300～400℃の高温下で蒸着しうるのに対し、プラスチックレンズでは高温処理によるレンズの白濁防止のために常温に近い低温下で蒸着しなければならず、またプラスチックレンズの場合易染性と言った長所が金属類の薄膜をレンズ表面にコートするため短染性になり、反射防止膜加工後の染色が不可能となる。それ故、反射防止膜加工前に染色しなければならず、プラスチックレンズの易染性と言った長所が半減し、この問題点を解決するのが期待されている。

問題を解決するための手段

本発明者らは上記の点に着目し、さらに矯正用プラスチックレンズの将来性に着目し、透明なガラスおよびプラスチック素材の反射防止機

能付与について鋭意広範囲な系統的研究を行った結果、ハードコートされた、プラスチックおよびガラス素材を低温プラズマ照射することによって所期の効果が得られることを見出し、本発明を完成した。

本発明の目的は、従来の技術である金属類の真空蒸着法を用いず、低温プラズマ処理法により透明なプラスチックおよびガラス素材表面に反射防止機能を付与する方法を提供することにある。

すなわち、ポリオルガノシロキサンのケイ素錯系化合物を主成分としたハードコーティング材によって処理された、透明なプラスチック素材およびガラス素材を低温プラズマ処理し、素材表面に反射防止機能を付与することを特徴とした反射防止機能付与法である。

他の目的は、反射防止機能付与後に染色可能な利点を提供することにある。すなわち、反射防止矯正プラスチックレンズを消費者好みの色相に染色可能な利点にある。

発明の説明

本発明の透明なプラスチックおよびガラス素材とは無色および有色のレンズを意味しているのであって、それらの板状素材をも意味する。

プラスチック素材はガラス素材に比べて「割れない」と言った長所があるのに対して、「柔らかいため傷がつき易い」と言った短所をも持っている。この耐擦傷性が悪い欠点に対してはハードコートによって補う技術が確立されている。ハードコーティング材としてはマルチラジカル架橋アクリル系剤や、アミノ樹脂硬化系ハードコーティング剤などの炭素鎖系、およびオルガノシリコン化学に基礎を置くポリオルガノシロキサン系コーティング剤のケイ素鎖系の諸材料が用いられている。本発明のハードコーティング材とは上記のポリオルガノシロキサンのケイ素錯系化合物を主成分としたハードコーティング材を意味するのであって、その処理法には湿式法および乾式法(CVD法をも含む)があり、いずれの方法も本発明に適用する。

本発明のハードコートされた透明なプラスチック素材およびガラス素材を低温プラズマ照射し、素材表面領域が活性化され、次いでSiO、SiO₂の膜が形成される。この素材表面領域の活性化を行うプラズマ処理条件の決定要素はガスの成分、圧力、流量であり、さらに出力、処理時間であり、これらにより反射防止機能を有するSiO、SiO₂の膜形成の可能性が決定される。

本発明のプラズマガスは窒素、酸素、水素、アルゴン、ネオン、ヘリウム、空気、水蒸気、塩素、アンモニア、一酸化炭素、二酸化炭素、亜酸化窒素、二酸化窒素、二酸化イオウ等があり、さらに重合性プラズマガスがあり、これらは単独または混合して使用可能であるが、特にSiO、SiO₂の膜形成の可能性から酸素ガスが有効である。一方、酸素を含まないガスでは低温プラズマ処理によってラジカル化し、大気中に取り出すとき酸素と結合して膜を形成すると考えられるため反射防止効果は非常に小さい。

本発明の目的を達成するには、低温プラズマ処理ガスの分圧50トル以下、より好ましくは 5×10^{-1} トル以下の雰囲気とすることが望ましい。20トルを超える分圧をもつプラズマ雰囲気中では、プラズマ処理の効果が急激に低下する。プラズマガスの流量は反応器の容積およびプラズマガスの分圧により決定される。

出力は一般に600ワット以下で使用される場合が多いが、処理時間との組合せにより目的の性能をうるることが可能である。

プラズマ処理時間は素材の種類や形状および処理装置などによって異なるが、通常数秒から数分間であり、好ましくは1分～5分間程度である。

プラズマガスを、ハードコートされたプラスチック素材およびガラス素材の表面に作用させる場合、多くの組合せが考えられる。すなわち、反応器の構造、電源の種類、周波数、放電形式および電極の位置などさまざまな選択が可能である。

処理時間： 2分

なお、比較のためにハードコーティング材で処理されていない上記と同様の素材、プラスチックレンズ(CR-39)およびガラスレンズについても同一の条件で低温プラズマ処理した。

その結果、ハードコートされたガラスレンズ、プラスチックレンズのいずれの素材もSiO₂膜特有のマゼンタの色相を呈し、反射防止機能を示していたが、ハードコートされていないガラスレンズ、プラスチックレンズのいずれの素材も反射防止膜特有の色相を呈していなかった。

なお、プラズマ処理されていないハードコートプラスチックレンズ(試料No. I)およびプラズマ処理されたハードコートプラスチックレンズ(試料No. II)について可視光の透過率を表1に示す。

この結果より、試料No. Iより試料No. IIの方が透過率4～5%良い。

プラズマ処理にあたり、電源としては高周波(13.56MHz)、マイクロ波(2.45GHz)、低周波(数kHz)などがある。放電方式としてはグロー放電が有効である。また、電極の位置については内部式および外部式等があるが、効果の均一性を考えれば内部式の方が操作が容易である。

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

オルガノシロキサン系化合物を主成分としたハードコーティング材(市販名TS-56-T徳山ソーダ陶製)で処理された透明なプラスチックレンズ(CR-39)およびガラスレンズを下記の条件で低温プラズマ処理した。

【プラズマ処理条件】

雰囲気ガス： O₂ 20ml/min
 減圧度： 0.2torr
 出力： 300W

表 1

試料 No	波 長 (nm)			
	425	500	600	700
I	90.8%	91.4	91.9	92.5
II	95.1	97.1	95.5	96.4

実施例2

実施例1と同様なハードコーティング材で処理された透明なプラスチック板およびガラス板についても実施例1と同様の条件で低温プラズマ処理した結果、同様の反射防止機能が付与された。

なお、実施例1のプラズマ処理条件の1つである雰囲気ガスをアルゴンにし、他は同様の条件でプラズマ処理を行った結果、少々の反射防止効果がみられた。

発明の効果

本発明の特徴は金属膜の真空蒸着法と言った従来の技術を用いずに素材表面領域のケイ素膜系化合物が低温プラズマ処理によって表面活性化され、次いで反射防止機能を有する SiO_2 、 SiO_2 の膜が素材表面に形成される。

さらに、本発明の反射防止機能付与法は真空蒸着の高温やイオンブレーティングの高真空も必要なく、プラスチック素材の易染性を変えることがないなど多くの特徴を有している。

また素材については、単に矯正用レンズに限るものでなく、例えば化粧用鏡、自動車用バックミラー、フェンダーミラー、道路用反射ミラー、住宅用鏡など、その応用範囲は多岐に渡っている。

特許出願人 西 川 昭 文

昭和63年12月7日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和63年特許第227317号

2. 発明の名称

反射防止機能付与法

3. 補正をする者

特許出願人

〒911 福井県勝山市本町4丁目4-5

住所(居所)

氏名(名称)

西 川 昭 文

4. 補正の対象

出願明細書の発明の詳細な説明

5. 補正の内容

明細書第2頁～11頁を別添付書類のとおり補正する。

6. 添付書類の目録

明細書第2頁～15頁

1通

光学機器に使われるレンズおよび窓などは必ずフレネル反射あるいはゴースト現象(化学と工業 第34巻171(1981, No8)参照)が起きるので、反射防止膜加工を施して使用されている。このような反射防止技術は主として光学材料の性能向上を目的に発明してきたが、近年各種表示装置の視角性の改良や太陽熱利用技術面での材料による反射ロスの減少等、他の分野においても反射防止の重要性はとみに高まっている。方法的には、薄膜コーティングおよびガラスなどの素材表面変成の2通りある。これらの方法には、①低屈折率膜、②多層干渉膜、③多孔質層のいずれかによる必要がある。

①低屈折率膜は光の干渉効果を応用するもので、低屈折率材料(例えば、 MgF_2 、水晶石 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$)の被膜を行う。他の例としては、低屈折率の含フッ素ポリマーをレンズ表面にコートすることにより臨界入射角を大きくし、反射率を低下する方法がある。パーフルオロアテン-2をプラズマ重合法によりレンズ表

面にコートさせ、反射防止機能を付与している。(Applied Optics, Vol.15, 132, 1976, No1)

②多層干渉膜は光の干渉理論に基づき高屈折率膜、低屈折率膜を交互に積層したもので、マルチコートと言われる由縁である。これは単層膜に比べ最低反射率が低く、かつその分光特性は層数に応じた広い低反射域(波長域)を有している。材料的には、通常、低屈折率膜として MgF_2 、 SiO_2 (屈折率1.46)が、高屈折率膜として TiO_2 (屈折率2.3)がよく用いられる。この方法が、レンズなどの透明な素材表面の反射率低減および増透効果(反射防止膜は吸収が少ないので反射防止効果とともに増透効果をも、もっている)を行う方法として利用されている。これには真空蒸着法あるいはスパッタリング法などがある。

現在使用されている蒸着材料としては、この他に Al_2O_3 、 TiO 、 ZrO_2 などが用いられている。

③多孔質層は、ガラス表面を無機酸で処理した

ときに得られるスケルトン層で代替されるように、シリカなど低屈折率誘電体の針状またはスポンジ状構造より取る。

本発明の低温プラズマ処理による方法は①多孔質層によるものであり、本発明に関する文献などは皆無で、全く新規な方法である。

発明が解決しようとする問題点

これら①、②の金属蒸着法においては、ガラスレンズでは300～400℃の高温下で蒸着しうるのに対し、プラスチックレンズでは高温処理によるレンズの白濁防止のために常温に近い低温下で蒸着しなければならず、いろいろな工夫が必要となり、装置の複雑化と操作の煩雑化が問題となっている。また、プラスチックレンズの場合易染性と言った長所が金属類の薄膜をレンズ表面にコートするため易染性になり、反射防止膜加工後の染色が不可能となる。それ故、反射防止膜加工前に染色しなければならず、プラスチックレンズの易染性と言った長所が半減し、この問題点を解決するのが期待されている。

領域に、反射防止膜として知られている金属化合物 SiO および SiO_2 の多孔質層を形成し、反射防止機能を付与する方法を提供することにある。

他の目的は、反射防止機能付与後に染色可能な利点を提供することにある。すなわち、反射防止矯正プラスチックレンズを消費者好みの色相に染色可能な利点にある。

すなわち、ポリオルガノシロキサン系のケイ素系化合物を主成分としたハードコーティング材によって処理された、透明なプラスチック素材およびガラス素材を低温プラズマ処理し、素材表面に反射防止機能を付与することを特徴とした反射防止機能付与法である。

構成の説明

本発明の透明なプラスチック素材およびガラス素材とは無色および有色のレンズを意味しているのであって、それらの板状素材をも意味する。

プラスチック素材はガラス素材に比べて1割

る。

問題点を解決するための手段

本発明者らは上記の点に着目し、さらに矯正用プラスチックレンズの将来性および太陽熱利用に着目し、透明なガラス素材およびプラスチック素材の反射防止機能付与について鋭意広範な系統的研究を行った結果、コーティングされた、プラスチック素材およびガラス素材を低温プラズマ照射することによって所期の効果が得られることを見出し、本発明を完成した。

低温プラズマによって素材表面領域数 nm^2 10²～数千 nm^2 10³の範囲内でエッチングされ、分解されることは既知の如くである。この現象に着目し、表面領域でシリコン系ハードコート材をエッチングし、分解することによって SiO 、 SiO_2 の多孔質層の反射防止膜を作成することに成功した。

本発明の目的は、従来の技術である金属類の真空蒸着法を用いずに、低温プラズマ処理法により透明なプラスチックおよびガラス素材表面

れない」と言った長所があるのに対して、「柔らかいため傷がつき易い」と言った短所をも持っている。この耐擦傷性が悪い欠点に対してはハードコートによって補う技術が確立されている。ハードコーティング材としてはマルチラジカル架橋アクリル系剤や、アミノ樹脂硬化系ハードコーティング剤などの炭素系系、およびオルガノシリコン化学に基礎を置くポリオルガノシロキサン系コーティング剤のケイ素系系の諸材料が用いられている。本発明のハードコーティング材とは上記のポリオルガノシロキサンのケイ素系系化合物を主成分としたハードコーティング材を意味するのであって、その処理法には湿式法および乾式法(CVD法をも含む)があり、いずれの方法も本発明に適用する。

本発明のハードコートされた透明なプラスチック素材およびガラス素材を低温プラズマ照射し、素材表面領域が活性化され、 SiO および SiO_2 の多孔質層の反射防止膜が形成される。この素材表面領域の活性化を行うプラズマ処理

条件の決定要素はガスの成分、圧力、流量であり、さらに出力、処理時間であり、これらにより反射防止機能を有する SiO 、 SiO_2 の膜形成の可能性が決定される。

本発明のプラズマガスは窒素、酸素、水素、アルゴン、ネオン、ヘリウム、空気、水蒸気、塩素、アンモニア、一酸化炭素、二酸化炭素、亜酸化窒素、二酸化窒素、二酸化イオウ、フロン等が有り、さらに重合性プラズマガスがあり、これらは単独または混合して使用可能であるが、特に SiO 、 SiO_2 の多孔質層の反射防止膜形成の可能性から酸素ガスが有効である。一方、酸素を含まないガスでも低温プラズマ処理によってラジカル化し、大気中に取り出すとき酸素と結合するか、あるいはコート材中の酸素と結合して SiO 、 SiO_2 の多孔質層の反射防止膜を形成すると考えられ、反射防止効果はある。

本発明の目的を達成するには、低温プラズマ処理ガスの分圧50トル以下、より好ましくは 5×10^{-1} トル以下の雰囲気とすることが望ま

しい。20トルを超える分圧をもつプラズマ雰囲気中では、プラズマ処理の効果が急激に低下する。プラズマガスの流量は反応器の容積およびプラズマガスの分圧により決定される。

出力は一般に500ワット以下で使用される場合が多いが、処理時間との組合せにより目的の性能をうる事が可能である。

プラズマ処理時間は素材の種類や形状および処理位置などによって異なるが、通常数秒から数分間であり、好ましくは1分～5分間程度である。

プラズマガスを、ハードコートされたプラスチック素材およびガラス素材の表面に作用させる場合、多くの組合せが考えられる。すなわち、反応器の構造、電源の種類、周波数、放電形式および電極の位置などさまざまな選択が可能である。

プラズマ処理にあたり、電源としては高周波(13.56MHz)、マイクロ波(2.45GHz)、低周波(数KHz)などがある。放電

方式としてはグロー放電が有効である。また、電極の位置については内部式および外部式等があるが、効果の均一性を考えれば内部式の方が操作が容易である。

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 I

オルガノシロキサン系化合物を主成分としたハードコーティング材(市販名 TS-56-T 徳山ソーダ機製)で処理された透明なプラスチックレンズ(CR-39)およびガラスレンズを下記の条件で低温プラズマ処理した。

【プラズマ処理条件】

雰囲気ガス: O_2 20 ml/min
 減圧度: 0.2 Torr
 出力: 300 W
 処理時間: 2 分

なお、比較のためにハードコーティング材で処理されていない上記と同様の素材、プラスチック

レンズ(CR-39)およびガラスレンズについても同一の条件で低温プラズマ処理した。

その結果、コーティングされたガラスレンズ、プラスチックレンズのいずれの素材も SiO 、 SiO_2 多孔質層特有の反射防止機能(マゼンタの色相)を示していたが、コーティングされていないガラスレンズ、プラスチックレンズのいずれの素材も反射防止膜特有の色相を呈していなかった。

なお、プラズマ処理されていないハードコーティングプラスチックレンズ(試料No. I)およびプラズマ処理されたハードコーティングプラスチックレンズ(試料No. II)についてSEMによるそれらの表面写真(写真1、2)、ESCAによる表面分析結果(表1)および可視光の反射率(表2)および透過率(表3)を示す。

以下余白

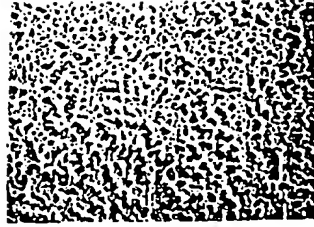
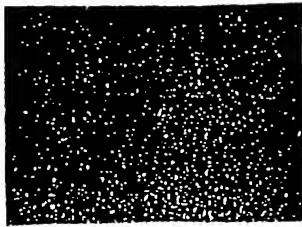


写真1 試料No. Iの表面写真
×10000 写真2 試料No. IIの表面写真
×10000

表1 ESCAによるフッ素処理前後の表面状態分析

元素比	フッ素処理前	フッ素処理後
O/Si	2.43	2.27
Si/C	0.23	1.35

低温プラズマ処理によって、写真1、2では素材表面が鋭くエッチングされ、多孔質層となった。表1では、O/Siの比が変わらないのに対してSi/Cの比が大きくなっていることよりSi-C結合が分解されSi-O結合になっている。また、表2、3では反射率は非常に小さくなり反射防止効果を、また透過率は非常に高くなり増透効

果された透明なプラスチック板およびガラス板についても実施例1と同様の条件で低温プラズマ処理した結果、同様の反射防止機能が付与された。

なお、実施例1のプラズマ処理条件の1つである雰囲気ガスをアルゴンにし、他は実施例1と同様の条件でプラズマ処理を行った結果、多少の反射防止効果がえられた。

発明の効果

本発明の特徴は金属類の真空蒸着法と言った従来の技術を用いずに素材表面領域のケイ素結晶化合物が低温プラズマ処理によって表面活性化され、反射防止機能を有するSiO₂およびSiO_xの多孔質膜が素材表面に容易に形成されるので真空蒸着の高温やイオンブレーティングの高真空と言った必要もない。そのため、装置の複雑化と操作の煩雑化がなく、熟達を要しない。

また、真空蒸着法で行った反射防止機能付与法ではプラスチック素材の易染性を減え、難染

果を同時にそれぞれ著しく改良させることができた。

表2 反射率(%)

試料 No	波長 (nm)			
	450	500	600	700
I	8.95%	9.06	8.98	8.95
II	5.81%	5.39	5.52	5.97

表3 透過率(%)

試料 No	波長 (nm)			
	425	500	600	700
I	90.8%	91.4	91.9	92.5
II	95.1%	97.1	95.5	96.4

これらの結果より太陽エネルギー、図28(1980.No2)に記載されているのと同様なSiO₂およびSiO_xのポーラスな反射防止機能膜を作成することができた。

実施例2

実施例1と同様のハードコーティング材で気

性になるのに対して、本発明法ではプラスチック素材の易染性を減えることがないなど多くの特徴を有している。

また素材については、単に矯正用レンズに限るものでなく、例えばサンシャイン計測の一分野である太陽電池製造装置など、その応用範囲は多岐に渡っている。

特許出願人 西川昭文



手続補正書

平成元年1月17日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第227317号

2. 発明の名称

反射防止機能付与法

3. 補正をする者

特許出願人

住所(居所) 〒911 福井県勝山市本町4丁目4-5

氏名(名称) 西川昭文

4. 補正による請求項の数

4

5. 補正の対象

出願明細書の特許請求の範囲の項

6. 補正の内容

出願明細書の特許請求の範囲「ポリオルガノシロキサンケイ素鎖系化合物を主成分としたハードコーティング材によって処理された、………特徴とした反射防止機能付与方法。」を下記の如く訂正する。

1. ハードコーティング材によって処理された素材を低温プラズマ処理し、素材表面に反射防止機能を付与することを特徴とした反射防止機能付与方法。
2. ハードコーティング材がポリオルガノシロキサンのケイ素鎖系化合物を主成分である特許請求の範囲第1項記載の反射防止機能付与法。
3. 素材が透明なプラスチックおよびガラスである特許請求の範囲第1項記載の反射防止機能付与法。
4. 低温プラズマ処理がガス圧0.01～10トルの無機および有機ガスの低温プラズマ照射である特許請求の範囲第1項記載の反射防止機能付与法。

